

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-309818

(43) 公開日 平成7年(1995)11月28日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 225/20		7457-4H		
49/753	C	9049-4H		
261/02				
323/22		7419-4H		
G 0 2 F 1/35	5 0 4			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-107038

(22) 出願日 平成6年(1994)5月20日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72) 発明者 西片 康成

神奈川県海老名市本郷2274番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 夫 龍淳

神奈川県海老名市本郷2274番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

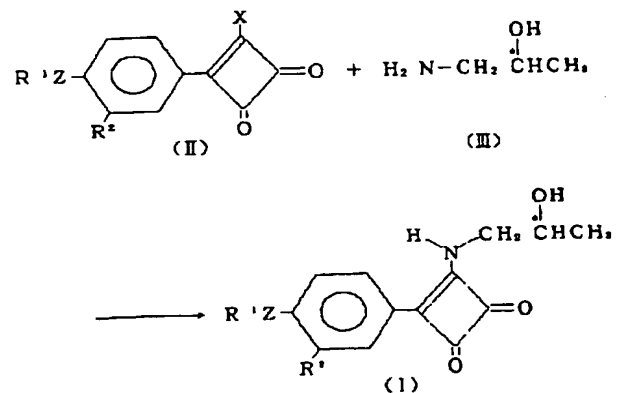
(54) 【発明の名称】 シクロブテンジオン誘導体及びその製造方法並びにこれを用いた非線形光学素子

## (57) 【要約】

【目的】 大きな非線形光学効果を有する有機非線形光学素子用材料に適した新規な化学物質、及び、その製造方法、並びに、その物質を用いた非線形光学素子を提供しようとするものである。

【請求項1】 下記反応式により製造されるシクロブテンジオン誘導体及びその製造方法、並びに、その誘導体を用いて作製した非線形光学素子を提供しようとするものである。

【化10】

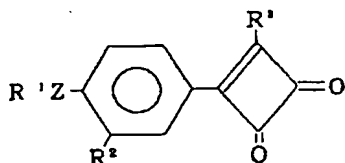


(式中、ZはO又はSを示し、R<sup>1</sup>はアルキル基、R<sup>2</sup>はH又はアルキル基で、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>はそれぞれ互いに結合したメチレン鎖であってもよい。また、R<sup>1</sup>のHをハロゲン原子、アルキルオキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。ここで、C\*は不斉炭素原子を意味する。)

1

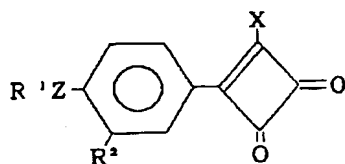
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I) で表されるシクロブテ \*

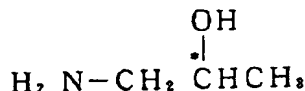


(式中、Z は酸素原子又は硫黄原子を示し、R<sup>1</sup> はアルキル基、R<sup>2</sup> は水素原子又はアルキル基を表す。なお、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> はそれぞれ互いに結合したメチレン鎖—(C H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—であってもよい。また、R<sup>1</sup> の水素原子はハロゲン原子、アルキルオキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。R<sup>3</sup> は下記の置換基を意味する。ここで、C\* は不斉炭素原子を意味する。)

【化 2】



(式中、Z は酸素原子又は硫黄原子を示し、R<sup>1</sup> はアルキル基、R<sup>2</sup> は水素原子又はアルキル基を表す。なお、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> はそれぞれ互いに結合したメチレン鎖—(C H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—であってもよい。また、R<sup>1</sup> の水素原子はハロゲン原子、アルキルオキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。X は塩素原子、臭素原子、メトキシ基、エトキシ基又はプロピルオキシ基を表す。)



【請求項 4】 請求項 1 記載の一般式 (I) で表されるシクロブテンジオン誘導体を用いて作製された非線形光学素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非線形光学材料として有用性を有する新規なシクロブテンジオン誘導体及びその製造方法並びにそれを用いた非線形光学素子に関する。

【0002】

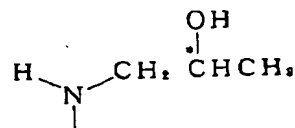
【従来の技術】光通信や光情報処理の分野では、非線形光学素子が重要な役割を果たす。非線形光学素子に使用する非線形光学材料は、周波数の異なる 2 種類の入射光の和又は差の周波数を発生させる光混合や、これらが元の周波数とは異なる周波数の光として放射される光パラメトリック、また、光媒体の屈折率が変化することに起因するボッケルス効果やカー効果、或いは入射光の第二次高調波 (SHG) や第三次高調波 (THG) への変換、さらには光安定性に起因するメモリー効果など、光信号処理の上で極めて重要な作用を行う物質である。

2

\*ンジオン誘導体。

【化 1】

(I)



【請求項 2】 下記一般式 (II) で表されるシクロブテンジオン誘導体。

【化 3】

(II)

★【請求項 3】 請求項 2 記載の一般式 (II) で表されるシクロブテンジオン誘導体と下式の不斉 1-アミノ-2-プロパノール (III) (C\* は不斉炭素原子を意味する。) を反応させることを特徴とする請求項 1 記載の一般式 (I) で表されるシクロブテンジオン誘導体の製造方法。

【化 4】

(III)

【0003】従来、このような非線形光学素材料としては、主に無機化合物が使用されていた。無機系の非線形光学材料としては、リン酸チタンカリウム (KTP: KTiOPO<sub>4</sub>) やニオブ酸リチウム (LN: LiNbO<sub>3</sub>) などの無機化合物の結晶が知られているが、上記の用途において、要求される特性を十分に満足するものではなかった。

【0004】一方、有機系の非線形光学材料については、近年、オプトエレクトロニクス分野の新しい光学素子材料として注目され、その研究が盛んになっている。特に、 $\pi$  電子共役系に電子供与性基及び電子受容性基を有する化合物は、電磁波としてのレーザー光と分子内に偏在する  $\pi$  電子との相互作用により分子レベルでの強い光非線形を示すことが知られている。

【0005】これまで検討されている化合物としては、2-メチル-4-ニトロアニリン、m-ニトロアニリン、N-(4-ニトロフェニル)-L-プロリノール、4-ジメチルアミノ-4'-ニトロスチルベン、4'-ニトロベンジリデン-4-ニトロアニリンなどが挙げられる。これらの材料は、無機系のものと同じく多くは単

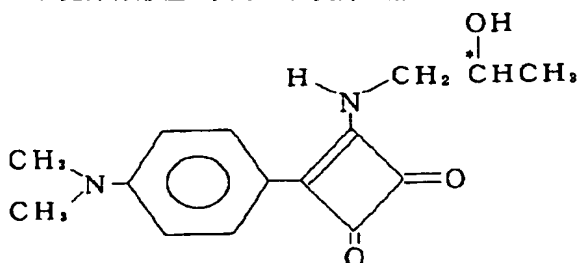
3

結晶状態で使用されるが、これらの単結晶で二次の非線形光学効果を発現させるためには、中心対称性を有しないものであることが必須であるが、分子の双極子能率が大きいために、非中心対称性の結晶が熱力学的な安定相になり難いという問題がある。

【0006】非中心対称性結晶を与えるような材料の設計指針については、不斉中心の導入や水素結合の利用が有用であることが知られているが、未だに一般的な手法が見出されていない。また、有機物特有の問題である、結晶成長の難しさや得られる結晶が脆弱なため、精密加工が困難であるなどの問題があり、高効率の素子作製に必須である高性能な材料の実用化が待たれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】一般に、非線形光学素子用材料としては、光非線形性の大きさ、良好な加工

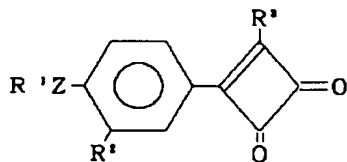


(IV)

【0010】本発明は、上記の問題を解消し、より大きな非線形光学効果を有し、化学的・熱的安定性、透明性が優れ、かつ溶液状態、熔融状態からの結晶育成、加工が容易で実用的な有機非線形光学素子用材料に適した新規な化学物質、及び、その製造方法、並びに、その物質を用いた非線形光学素子を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、分子の双



(I)

【0014】〔式中、Zは酸素原子又は硫黄原子を示し、R<sup>1</sup>は飽和又は不飽和のアルキル基（好ましくは炭素数が1～18の範囲のアルキル基、より好ましくは炭素数が1～12の範囲のアルキル基）であり、R<sup>2</sup>は水素原子、又は、飽和若しくは不飽和のアルキル基（好ましくは炭素数が1～12の範囲のアルキル基、より好ましくは炭素数が1～6の範囲のアルキル基）を表す。なお、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>はそれぞれ互いに結合したメチレン鎖（CH<sub>2</sub>）<sub>n</sub>—であってもよい。なお、nは1～10の範囲の整数、好ましくは2～3の範囲の整数である。また、R<sup>1</sup>の水素原子はハロゲン原子、アルキルオキシ基（好ましくは炭素数が1～12の範囲のアルキルオキシ基、より好ましくは炭素数が1～6の範囲のアルキルオ

\*性、耐熱・耐環境安定性、光透明性、高い耐絶縁破壊電圧、レーザ光照射時の安定性などの特性を併せ持つことが要求される、従来の公知の材料は、これらの特性を満足させるものは未だ実用化されていなかった。

【0008】そこで、本発明者等は、下記一般式（IV）で表されるシクロブテンジオン誘導体及びそれを用いた非線形光学素子を提案した（特開平3-112950号公報参照）。これらの誘導体は、従来知られている材料極めて大きな光非線形性を有するという特徴を有するが、各種溶剤に難溶であり、また、融点が熔融加工に適した温度範囲から見て高いという問題があり、加工性のより優れた特性が求められていた。

【0009】

【化5】

\*極子能率が大きく、結晶時に中心対称性構造を形成し易い化合物群の中に、分子に適切な置換基を導入することにより、特に、二次の非線形光学効果の大きな化合物を見出し、有機非線形光学素子用材料への適用を確認して、以下の発明を完成した。

【0012】(1)下記一般式（I）で表されるシクロブテンジオン誘導体。

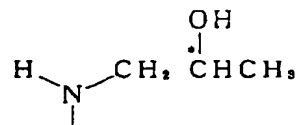
【0013】

【化6】

キシ基）又はシアノ基で置換されていてもよい。R<sup>3</sup>は、下記の置換基を意味する。ここで、C\*は不斉炭素原子を意味する。]

【0015】

【化7】

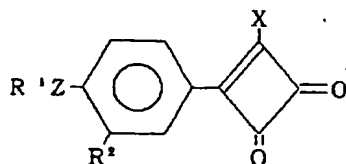


【0016】(2)下記一般式（II）で表されるシクロブテンジオン誘導体。

【0017】

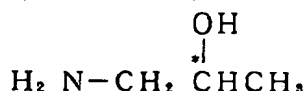
【化8】

5



(II)

【0018】〔式中、Zは酸素原子又は硫黄原子を示し、R¹は飽和又は不飽和のアルキル基（好ましくは炭素数が1～18の範囲のアルキル基、より好ましくは炭素数が1～12の範囲のアルキル基）であり、R²は水素原子、又は、飽和若しくは不飽和のアルキル基（好ましくは炭素数が1～12の範囲のアルキル基、より好ましくは炭素数が1～6の範囲のアルキル基）を表す。なお、R¹とR²はそれぞれ互いに結合したメチレン鎖—(CH₂)<sub>n</sub>—であってもよい。なお、nは1～10の範囲の整数、好ましくは2～3の範囲の整数である。また、R¹の水素原子はハロゲン原子、アルキルオキシ基（好ましくは炭素数が1～12の範囲のアルキルオキシ\*

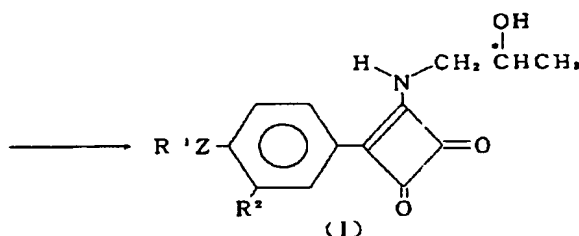
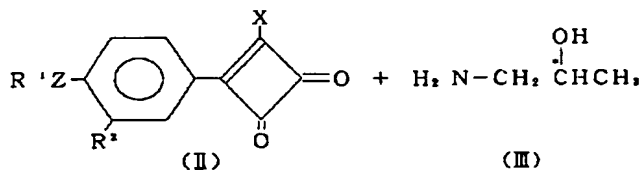


【0021】(4)上記一般式(I)で表されるシクロブテンジオン誘導体を用いて作製された非線形光学素子。

【0022】

【作用】本発明者等は、先に提案したシクロブテンジオン誘導体を含めて、非線形光学素子に適した有機化合物を検討する中で、上記一般式(I)で表されるシクロブテンジオン誘導体が、溶剤への溶解性が高いため単結晶育成が容易で、かつ、融点が低いため、熔融加工が容易であるという点で先に提案したシクロブテンジオン誘導体より優れていることを見出し、本発明を完成した。

【0023】上記一般式(I)のシクロブテンジオン誘導体中に含まれるシクロブテンジオニル基は、下記実施例に示す極大吸収波長（分子内電荷移動吸収帯）からも分かるように、化合物中のπ電子との相互作用が大きく、共鳴効果により強い電子吸引力を示す。そのため、※



【0027】（式中、Zは酸素原子又は硫黄原子を示し、R¹はアルキル基、R²は水素原子又はアルキル基

\*基、より好ましくは炭素数が1～6の範囲のアルキルオキシ基）又はシアノ基で置換されていてもよい。Xは塩素原子、臭素原子、メトキシ基、エトキシ基又はプロピルオキシ基を表す。〕

【0019】(3)上記一般式(II)で表されるシクロブテンジオン誘導体と下記の不斉1-アミノ-2-プロパノール(III)（C\*は不斉炭素原子を意味する。）を反応させることを特徴とする上記一般式(I)で表されるシクロブテンジオン誘導体の製造方法。

【0020】

【化9】

(III)

※分子が電氣的に大きく分極した構造を取り易くなり、高い光非線形性発現のもとになっている。

【0024】また、上記一般式(I)のシクロブテンジオン誘導体には、不斉炭素原子を有するアミノアルコールが置換基として導入されており、この置換基が、その立体構造と水素結合により結晶中での分子の配向を制御可能にし、双極子能率の大きな分子においても非中心対称性の分子配向をもたらす、大きな光非線形性を示す結晶の生成を容易にした。

【0025】上記一般式(I)のシクロブテンジオン誘導体は、次に示す反応式によって容易にかつ収率良く合成することができる。

【0026】

【化10】

を表す。なお、R¹とR²はそれぞれ互いに結合したメチレン鎖—(CH₂)<sub>n</sub>—であってもよい。また、R¹

7

の水素原子はハロゲン原子、アルキルオキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。また、Xは塩素原子、臭素原子、メトキシ基、エトキシ基又はプロピルオキシ基を表す。）

【0028】まず、上記一般式(II)で表されるシクロブテンジオン誘導体を、アセトン、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の溶媒に溶解又は懸濁させる。次に、得られた溶液又は懸濁液中に、上記のシクロブテンジオン誘導体に対して等量以上の不斉1-アミノ-2-プロパノールを攪拌しながら徐々に加えて反応させる。通常、反応は室温で速やかに進行するが、必要に応じて加熱により反応を加速することも可能である。

【0029】また、系中に、適当な酸結合剤、即ちトリエチルアミン、N-メチルモルホリン、炭酸ナトリウム等の塩基性化合物を共存させることにより、反応を促進することもできる。反応の進行に伴い、生成物が析出する場合は、これをろ別する。一方、生成物が析出しない場合は、反応液の濃縮、適当な貴溶媒の添加等により生成物を析出させる。得られた結晶は、必要によりアルコール、アセトン等の溶媒より再結晶させるか、昇華により精製する。

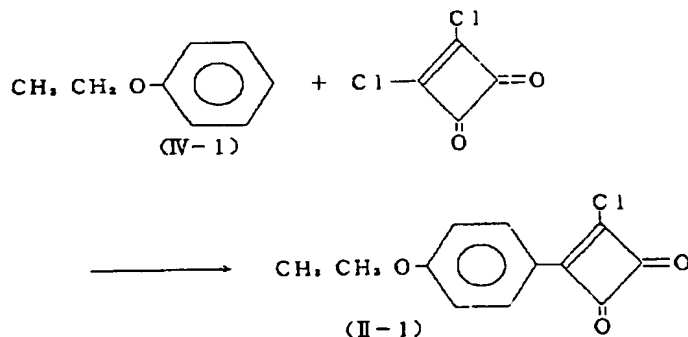
【0030】上記の不斉1-アミノ-2-プロパノールの代わりに、その酸付加塩、例えば塩酸塩、臭化水素酸塩、p-トルエンスルホン酸塩等を原料として使用し、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、炭酸ナトリウム等の塩基性化合物の共存下で、上記一般式(II)で表されるシクロブテンジオン誘導体と、上記の方法と同様に反応させて合成することができる。

【0031】また、上記一般式(II)で表されるシクロブテンジオン誘導体は、1,2-ジクロロ-シクロブテ

融点	:	139.4℃ (示差熱分析法)
元素分析	:	C = 61.08 (60.89)
(カッコ内は理論値)		H = 3.95 (3.81)
		Cl = 14.74 (15.01)

※ ※ 【化11】

【0034】



【0035】〔実施例2～4〕出発原料として、表1に記載のフェニルエーテル又はフェニルチオエーテル(V

8

\*ン-3,4-ジオンと対応するアルキルフェニルエーテル、アルキルチオフェニルエーテル等をフリーデル・クラフツ溶媒（例えば、二硫化炭素、ニトロベンゼン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン等）中で、フリーデル・クラフツ反応条件で混合攪拌する方法や、或いは、1,2-ジヒドロキシシクロブテン-3,4-ジオンと対応するN,N-ジアルキルアニリンをトリアルキルオキソニウム塩共存下で、ハロゲン化溶媒中で反応させる方法等により製造することができる。

【0032】

【実施例】

(実施例1)

1-クロロ-2-(4-エトキシフェニル)-シクロブテン-3,4-ジオンの構造式(II-1)の合成

1,2-ジクロロ-シクロブテン-3,4-ジオン15g(約0.1mol)を1,2-ジクロロエタン40mlに溶解させ、塩化アルミニウム13.3g(約0.1mol)を加えて系が均一になるまで加熱還流した。次に、系を0℃に冷却し、フェネトール(エチルフェニルエーテル)12.2g(約0.1mol)を塩化メチレン20mlに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、6時間加熱還流して反応を進行させた。

【0033】反応終了後、系を冷却し、冷水80mlを加えて10分ほど攪拌した後、有機相を分取し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。次に、硫酸マグネシウムをろ別し、系全量が20mlになるまで濃縮した。そして、アセトンを約50ml加えて系を-20℃に冷却し、析出した結晶をろ別、乾燥して下記構造式(II-1)で示される1-クロロ-2-(4-エトキシフェニル)-シクロブテン-3,4-ジオン12.4gを得た。収率は52%であった。得られた結晶の塩化メチレン溶液の吸収極大波長( $\lambda_{max}$ )は340.0nmであった。

融点 : 139.4℃ (示差熱分析法)

元素分析 : C = 61.08 (60.89)

(カッコ内は理論値) H = 3.95 (3.81)

Cl = 14.74 (15.01)

※ ※ 【化11】

-2～4)を使用する以外は、実施例1と同様にして表1に記載の中間生成物(II-2～4)を合成し、塩化メ

チレン溶液の吸収極大波長 ( $\lambda_{max}$ ) を測定したところ、表 2 の結果を得た。

\* 【0036】

\* 【表 1】

	出発原料 (V)	中間生成物 (II)
実施例 1		
実施例 2		
実施例 3		
実施例 4		

【0037】

※ ※ 【表 2】

中間生成物	$\lambda_{max}$ (nm)	融点* (°C)	元素分析 (%)			
			C	H	Cl	S
II-1	339.0	139.4	61.08 (60.89)	3.95 (3.81)	14.74 (15.01)	— (—)
II-2	338.9	95.6	62.11 (62.28)	4.51 (4.39)	14.04 (14.17)	— (—)
II-3	342.7	64.1	63.38 (63.52)	5.20 (4.91)	13.19 (13.42)	— (—)
II-4	371.8	131.7	57.01 (57.03)	3.77 (3.56)	13.82 (14.06)	12.33 (12.67)

\* 示差熱分析による

【0038】 【実施例 5】

1-(4-エトキシフェニル)-2-[(r)-2-ヒドロキシプロピルアミノ]-シクロブテン-3,4-ジオンの構造式 (I-1) の合成

下記構造式 (II-1) で示される化合物 2 g (8.4 mmol) のアセトン溶液 40 ml に、トリエチルアミン 0.1 g (約 10 mmol) を加え、さらに、(R)-1-アミノ-2-プロパノール 1 g (約 13 mmol) を滴下した。反応終了後、反応液を水に投入して黄色結晶を析出させ、ろ別して下記構造式 (I-1) で示される 1-(4-エトキシフェニル)-2-[(r)

-2-ヒドロキシプロピルアミノ]-シクロブテン-3,4-ジオン 1.5 g を得た。収率は 65% であった。得られた結晶は、元素分析によると、C: 62.89% (64.42%), H: 6.89% (6.62%), N: 4.59% (4.84%) であり (カッコ内は理論値)、融点は 208~210°C であり、メタノール溶液の吸収極大波長 ( $\lambda_{max}$ ) は 339.5 nm であった。

【0039】

【化 12】

12



【表 3】

	中間生成物(Ⅱ)	目的生成物(Ⅰ)
実施例 5	<p>(Ⅱ-1)</p>	<p>(Ⅰ-1)</p>
実施例 6	<p>(Ⅱ-2)</p>	<p>(Ⅰ-2)</p>
実施例 7	<p>(Ⅱ-3)</p>	<p>(Ⅰ-3)</p>
実施例 8	<p>(Ⅱ-4)</p>	<p>(Ⅰ-4)</p>

【表 4】

目的生成物	$\lambda_{max}$ (nm)	融点 (°C)	元素分析(%)			SHG 活性
			C	H	N	
I-1	401.6	208 ~210	62.89 (64.42)	6.89 (6.62)	4.59 (4.84)	A
I-2	340.2	204 ~206	68.10 (68.33)	7.87 (7.65)	8.69 (8.85)	A
I-3	353.4	191 ~194	60.22 (61.84)	7.05 (6.98)	4.53 (4.62)	A
I-4	373.6	203 ~206	61.70 (61.84)	5.60 (5.88)	4.73 (4.81)	B

(注) SHG活性は尿素を1とするとときの相対活性が5~30をA、1~5をBとした。

【0043】〔実施例9〕実施例5で合成した1-(4-エトキシフェニル)-2-[(r)-2-ヒドロキシプロピルアミノ]-シクロブテン-3, 4-ジオンの粉末をガラスセル中に充填し、これをNdドープYAGレーザ(波長1.064 $\mu$ m、出力180mJ/パルス)を照射すると、レーザの第二高調波である532nmの緑色散乱光を発生した。その強度は、試料として尿素粉末を用いて同様の測定を行ったときの強度の5~30倍であった。

【0044】なお、図1は光非線形性(SHG活性)の測定に使用した光学系のブロック図であり、NdドープYAGレーザ11より波長1.064 $\mu$ mの光を試料12に照射し、試料12から発生する波長532nmの緑色散乱光は、レンズ13、フィルター14及びモノクロメーター15を介して光電子増倍管16に導入し、緑色散乱光の強度を測定する。そして、試料の光非線形性(SHG活性)は、試料として尿素粉末を用いるときの強度と比較して表記した。SHG活性がAとは尿素粉末を1とするとときの相対活性が5~30の範囲にあり、Bとは相対活性が1~5の範囲にあることを示す。

【0045】〔実施例10〕実施例6~8で合成した化合物(I-2~4)を使用して実施例9と同様にして試料のSHG活性を測定した。結果を上記表4に示した。\*

\*【0046】〔実施例11〕実施例5で合成した化合物(I-1)の一般的な有機溶剤への溶解性を検討した。化合物(I-1)は、30°Cにおいて、メタノール、アセトン、塩化メチレン各100mlに対し、それぞれ3g、2g、2g溶解し、均一な溶液となった。一方、

【化5】に示したシクロブテンジオン誘導体は、同一の条件でメタノール、アセトン、塩化メチレンにそれぞれ0.3g、0.1g、0.2g溶解したのみであった。

【0047】〔実施例12〕実施例6~8で合成した化合物(I-2)~(I-4)についても同様な溶解性試験を行った。その結果、(I-4)は(I-1)と同程度、(I-2)、(I-3)は(I-1)の3~7倍程度の溶解性をそれぞれ示した。

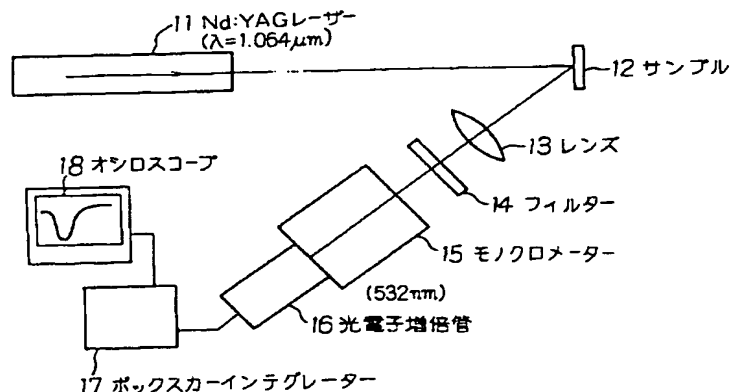
【0048】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、大きな非線形光学効果を有し、化学的・熱的安定性、加工性及び透明性が優れた実用的な有機非線形光学素子に適した新規な化学物質、及び、その物質を用いた非線形光学素子の提供を可能にした。

【図面の簡単な説明】

【図1】試料の光非線形性(SHG活性)を測定するための光学系のブロック図である。

【図1】





フロントページの続き

(51)Int.Cl. 6

// C 0 7 B 53/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 7419-4H